

1131-3/48

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 4 2 5 5 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 4 2 5 5 3]

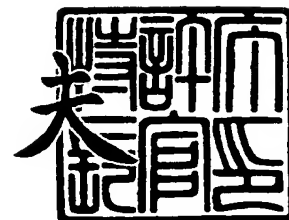
出 願 人 東 北 リ コ ー 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 3 4 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 53106

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/02

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1 東
 北リコー株式会社内

 【氏名】 浅田 啓介

【特許出願人】

 【識別番号】 000221937

 【氏名又は名称】 東北リコー株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074505

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009036

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 孔版印刷用W／O型エマルションインキ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油相10～90重量%および水相90～10重量%によって構成される孔版印刷用W／O型エマルションインキであって、前記水相は着色剤を含有し、かつ、前記油相はエステル化植物油を含有することを特徴とする孔版印刷用W／O型エマルションインキ。

【請求項2】 前記エステル化植物油として、廃食油を再生しエステル化して得られるエステル化植物油を含有することを特徴とする請求項1記載の孔版印刷用W／O型エマルションインキ。

【請求項3】 前記エステル化植物油として、大豆油メチルエステルを含有することを特徴とする請求項1または2記載の孔版印刷用W／O型エマルションインキ。

【請求項4】 前記エステル化植物油として、大豆油ブチルエステルを含有することを特徴とする請求項1または2記載の孔版印刷用W／O型エマルションインキ。

【請求項5】 前記エステル化植物油として、トール油ブチルエステルを含有することを特徴とする請求項1または2記載の孔版印刷用W／O型エマルションインキ。

【請求項6】 前記油相が樹脂を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の孔版印刷用W／O型エマルションインキ。

【請求項7】 前記油相が着色剤を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の孔版印刷用W／O型エマルションインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、孔版印刷用インキに関し、詳しくは、エステル化植物油を含有し、環境に配慮され安全で安定である孔版印刷用W／O型エマルションインキに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

孔版印刷方法は周知のように、孔版印刷原紙を用い、この原紙の穿孔部を介して原紙の一方の側より他方の側へインキを移動させることにより、紙などの被印刷物面に印刷を行なうものである。従来より用いられているインキは、揮発性溶剤、不揮発性溶剤、樹脂、着色剤、界面活性剤、水、凍結防止剤、電解質、防腐剤より構成された油中水型（W/O型）のエマルションインキである。

【 0 0 0 3 】

近年、環境に配慮して及び良好な印刷物（高い画像濃度を有し、裏移りが少ない印刷物）を得ることができる孔版印刷用インキとして、植物油を含有したインキが使用されてきている。しかし、植物油はヨウ素価 1 0 0 を超え、半乾性油・乾性油であるため、孔版印刷用W/O型エマルションインキに含有した場合、機上で長期放置することで不飽和酸の酸化が起こり、インキが固化し、印刷機のスクリーン目詰まりを引き起こし、安定性に欠けるという問題がある。

【 0 0 0 4 】

その対処法として、たとえば、（１）特開平 1 0 - 2 4 5 5 1 6 号公報（特許文献 1）では、ヨウ素価 1 0 0 以下でかつ凝固点が 0℃以下の植物油を用いた孔版印刷用W/O型エマルションインキが提案されている。（２）特開平 1 0 - 2 5 9 3 4 1 号公報（特許文献 2）では、脂肪酸とグリセリンまたはアルコールからなる動植物油系エステルまたはその誘導体を用いた孔版印刷用W/O型エマルションインキが提案されている。また、（３）特開 2 0 0 2 - 2 2 0 5 6 0 号公報（特許文献 3）では、ヨウ素価 1 1 0 ~ 1 5 0 の植物油を用いているが、酸化防止剤を加えることによって不飽和酸の酸化を防止するようにした孔版印刷用W/O型エマルションインキが提案されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、前記（１）はインキの固化を回避するためにヨウ素価 1 0 0 以下の不乾性油を用いるようにしているが、一方で、長期放置後、インキ中の水分が、蒸発してインキの粘度低下を引き起こし、インキが過剰転移して裏移りが発生することが懸念される。

【0 0 0 6】

また、前記（２）は融点 2 0 ～ 5 5 ℃の油脂を含有するインキであることから、低温でのインキ保存後印刷することで、良好な印刷物が得られないおそれがある。

【0 0 0 7】

また、前記（３）は長期放置後の目詰まりや印刷用紙の裏移りが生じないように、ヨウ素価 1 1 0 ～ 1 5 0 の植物油を酸化防止剤とともに用いるようにしているが、ここで用いられる酸化防止剤はジブチルヒドロキシトルエン、没食子酸プロピル、ブチルヒドロキシアニソール等である。これら酸化防止剤は酸化を防止し安定性に優れることが一般的に知られているが、安全性に欠けるという問題がある。このため、これら従来のもものよりさらに安全性に優れた酸化防止剤が望まれているが、安全性と安定性との両立が難しいのが現状である。また酸化防止剤を使用した場合には、その酸化防止剤の効果がなくなった時点で植物油が酸化するという欠点も有している。

【0 0 0 8】

一方、飲食物の製造に使用され残された油（廃食油）は再生処理することで、試料の製造に用いたり、燃料としたり、加工して石鹼としたりして再利用されている。しかし廃食油は年々増加しており、処理しきれていないのが実情である。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

特開平 1 0 - 2 4 5 5 1 6 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 0 - 2 5 9 3 4 1 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 2 2 0 5 6 0 号公報

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこれらの問題点を解決する為になされたものであり、その課題とするところは、良好な印刷物が得られるとともに、環境対策として植物油を含有して

も安定で安全性に優れた孔版印刷用W／O型エマルションインキを提供することにある。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

本発明はこの課題を解決する為になされたものであり、すなわち請求項 1 記載の発明は、油相 1 0 ～ 9 0 重量%及び水相 9 0 ～ 1 0 重量%によって構成され、前記水相は着色剤を含有し、かつ前記油相はエステル化植物油を含有することを特徴とする水相に着色剤を含有する孔版印刷用W／O型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、エステル化された植物油を使用することでエステル化されていない植物油に比べ酸化しづらいことから安定で目詰まりを起こさず機上放置安定性に優れた孔版印刷用W／O型エマルションインキを得ることが可能となった。また、酸化防止剤を使用する必要がないため、より安全性に優れたインキを得ることが可能となった。

【0 0 1 2】

また請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載のエステル化植物油として、廃食油を再生しエステル化して得られるエステル化植物油を含有させることを特徴とする孔版印刷用W／O型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、再生処理した廃食油をエステル化したオイルを使用することで資源の再利用の点からもより一層環境対策がなされた孔版印刷用W／O型エマルションインキを得ることが可能となった。さらに廃食油を再生処理したインキを使用することで、年々増加している廃食油の再利用が可能となった。

【0 0 1 3】

また請求項 3 記載の発明は、請求項 1 あるいは 2 記載のエステル化植物油として、大豆油メチルエステルを含有することを特徴とする孔版印刷用W／O型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、メチルエステル化した大豆油を含有することで、大豆油白絞油に比べて酸化重合が起こりづらくなることから、機上放置安定性に優れた孔版印刷用W／O型エマルションインキを得ることが可能となった。酸化重

合が起こりづらくなった理由は定かではないが、エステル化により植物油内の二重結合間の距離が離れたためではないかと思われる。さらに全体の6重量%以上が大豆油であるとする、米国大豆協会の大豆油インキとしての認定を満たすので好ましい。

【0 0 1 4】

また請求項4記載の発明は、請求項1あるいは2記載のエステル化植物油として、大豆油イソブチルエステルを含有することを特徴とする孔版印刷用W/O型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、ブチルエステル化した大豆油を含有することで、大豆油メチルエステルと同様に大豆油白絞油に比べて酸化重合が起こりづらくなることから、機上放置安定性に優れた孔版印刷用W/O型エマルションインキを得ることが可能となった。さらにインキ全体の6重量%以上が大豆油であるとする、米国大豆協会の大豆油インキとしての認定を満たすので好ましい。

【0 0 1 5】

また請求項5記載の発明は、請求項1あるいは2記載のエステル化植物油として、トール油ブチルエステルを含有することを特徴とする孔版印刷用W/O型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、ブチルエステル化したトール油を含有することで、大豆ブチルエステルと同様にトール油白絞油に比べて酸化重合が起こりづらくなることから、機上放置安定性に優れた孔版印刷用W/O型エマルションインキを得ることが可能となった。トール油ブチルエステルは揮発性が低いいためインキ中の植物油に由来する成分を増やすことができる。

【0 0 1 6】

また請求項6記載の発明は、請求項1～5のいずれかに記載のインキにおいて、油相が樹脂を含有することを特徴とする孔版印刷用W/O型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、油相中に樹脂を添加することで印刷物の紙への固着性を高める効果がもたらされる。

【0 0 1 7】

また請求項 7 記載の発明は、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のインキにおいて、油相に着色剤を含有することを特徴とする孔版印刷用 W/O 型エマルションインキである。

本発明はこの手段により、油相中にも着色剤を添加することで印刷物のミクロな画像の均一性を改善する効果がもたらされる。インキの紙への浸透は外相であるところの油が浸透した後内相の水相成分が浸透する。紙の繊維が油で濡れてしまうと水相成分の紙繊維への濡れ性が低下し、水相成分の広がりが阻害されてしまうが、油相にも着色剤を添加することで着色剤を万遍なく紙繊維に付着させることが可能でありミクロな画像の均一性が向上するものと思われる。一方、油相にのみ着色剤を入れた系では紙繊維に付着した水相成分が油相成分をはじくため、水相が付着した部分には着色剤が付着しないためミクロな画像の均一性が不十分である。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の孔版印刷用 W/O 型エマルションインキは、油相 1 0 ～ 9 0 重量%と水相 9 0 ～ 1 0 重量%からなる油中水型エマルションであり、前記エマルションの油相は、油成分、分散剤、体質顔料、樹脂、乳化剤等により構成され、また必要に応じて、顔料や染料などの着色剤を含み、一方水相は、水、顔料分散剤、顔料や染料などの着色剤、電解質、防霉剤、水蒸発防止剤、水溶性高分子、水中油型樹脂エマルションなどから構成される。これらの構成成分には、エマルションの形成を阻害しない公知のものが使用される。

【 0 0 1 9 】

本発明におけるエステル化植物油としては、大豆油、トール油、菜種油、トウモロコシ油、米油、綿実油、ごま油、ひまわり油、サフラワー油、オリーブ油、パーム油、ヤシ油、あまに油、パーム核油、桐油等をエステル化したものであるが、これに限定されるものではない。あるいは、これらの植物油を使用し、廃食油として回収し再生した植物油をエステル化したものが挙げられる。またこれらの植物油は 2 種類以上混合されたものでも良い。廃食油としては、飲食店や学校

給食、総菜店などで天ぷらなどの製造に使用した植物油を回収したものが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、使用後の植物油で再生可能なものであれば適用可能である。エステルとしてはメチルエステル・エチルエステル・ブチルエステル等が挙げられる。これらは単独でも、複数组み合わせても良い。

【 0 0 2 0 】

なお、本発明におけるエステル化植物油のエステル価は 8 0 ～ 2 6 0、融点は 2 0 ℃未満、ヨウ素価は 1 3 0 以下くらいが適当である。

融点が 2 0 ℃未満のものであることから、低温でのインキ保存後印刷に供しても良好な印刷物が得られる。また、ヨウ素価が 1 3 0 を超えるとインキは乾燥しやすくなってしまう傾向がある。

これらエステル化植物油のインキへの添加量は 5 ～ 2 0 重量%とするのが良い。既述のとおり、特に植物油が大豆油由来のものであって、インキ全体の 6 重量%以上が大豆油であるとする、米国大豆協会の大豆油インキとしての認定を満たすので好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、前記エステル化植物油以外に、必要に応じて、公知の鉱物油、石油系溶剤、流動パラフィン、スピンドル油等を併用して良い。

【 0 0 2 2 】

ここで、パラフィン系オイルとしては、モービル石油社のガーゴイルアークトイックシリーズ、新日本石油社の日石スパーオイルシリーズ、出光興産社のダイアナプロセスオイル、ダイアナフレッシュシリーズ等があげられる。

【 0 0 2 3 】

ナフテン系オイルとしては、環分析によるナフテン成分の炭素含有量 (C_N) が 3 0 % 以上、かつ芳香族成分の炭素の含有量 (C_A) が 2 0 % 以下かつパラフィン成分の炭素含有量 (C_P) が 5 5 % 以下である鉱物油モービル石油社のガーゴイルアークトイックオイル 1 5 5 および 3 0 0 I D、ガーゴイルアークトイックオイルライト及びガーゴイルアークトイックオイル C ヘビー、出光興産社のダイアナプロセスオイル、ダイアナフレッシュシリーズ、日本サン石油社のサンセンオイルシリーズ等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

安全性の高い石油系溶剤としてはエクソン化学社のアイソパーシリーズ及びエクソール、新日本石油社の A F ソルベントシリーズ等があげられる。

【 0 0 2 5 】

これらの油成分は安定性を考慮した場合、3 環以上の縮合芳香族環を含む芳香族炭化水素である多環芳香族成分が 3 質量%未満のものを使用する事が望ましい。

【 0 0 2 6 】

さらに、変異原性指数 M I が 1. 0 未満、アロマ分 (% C A) が 2 0 ~ 5 5 %、アニリン点が 1 0 0 ℃以下であって、かつオイル全重量基準でベンゾ [a] アントラセン、ベンゾ [b] フルオランテン、ベンゾ [j] フルオランテン、ベンゾ [k] フルオランテン、ベンゾ [a] ピレン、ジベンゾ [a , j] アクリジン等の多環芳香族の含有量がそれぞれ個々に 1 0 重量 p p m 以下であり、含有量の合計量が 5 0 重量 p p m 以下である、安全性の高いアロマー系オイル（特開平 1 1 - 8 0 6 4 0 号公報）も必要であれば使用しても良い。

【 0 0 2 7 】

これらのオイルは単独でも複数混合して添加しても良い。

【 0 0 2 8 】

本発明で用いられる色剤は各種色調の公知の顔料、分散染料等の不溶性着色剤や染料などが用いることができる。

着色剤としてはアセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラック類、アルミニウム粉、ブロンズ粉などの金属粉、弁柄、黄鉛、群青、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料などのアゾ系顔料、無金属フタロシアニン顔料や銅フタロシアニン顔料などのフタロシアニン系顔料、アントラキノン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、スレン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、キノフタロン系、金属錯体などの縮合多環系顔料、酸性または塩基性染料のレーキ等の有機顔料、アゾ系染料、アントラキノン系染料、カルボニル系染料、キノンイミン系染料、メチン系染料、キノ

リン系染料、ニトロ系等の染料、蛍光顔料；等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

蛍光顔料としては、合成樹脂を塊状重合する際または重合した後に、様々な色相を発色する蛍光染料を溶解または染着し、得られた着色塊状樹脂を粉碎して微細化した、所謂、合成樹脂固溶体タイプのものであり、染料を担持する合成樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、スルホンアミド樹脂、アルキド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等を染料に担持する蛍光顔料等が上げられる。

【 0 0 3 0 】

これらの染顔料類は、単独でも 2 種以上混合して添加しても良い。

【 0 0 3 1 】

カーボンブラックに関しては、水相に添加されるカーボンブラックは p H が 5 以上の顔料が好ましい。油相に添加する場合には p H 5 未満の酸性のカーボンブラックを使用することが望ましい。代表的なカーボンブラックとしては MA - 1 0 0、MA - 7、MA - 7 7、MA - 1 1、# 4 0、# 4 4（三菱化学社製）R a v e n 1 1 0 0、R a v e n 1 0 8 0、R a v e n 1 2 5 5、R a v e n 7 6 0、R a v e n 4 1 0（コロニヤンカーボン社製）などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

水相、油相に分散された不溶性着色剤の平均粒径は $10 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることが望ましい。その使用量は必要量に応じて添加することが可能であるが、通常インキ全体の 2 ～ 15 重量%である。

【 0 0 3 3 】

本発明においては、着色剤は水相に、必要であれば油相にも分散あるいは添加されるが、性質の近い着色剤は 2 種類以上の着色剤を同相に添加しても良い。また、異なる色の着色剤を同相または、水相と油相に分けて添加しても良い。特に性質（色調、比重等）の異なる顔料を添加する場合には異なる相に添加することで、互いに接触することにより起こる問題を避けることが可能である。

【 0 0 3 4 】

本発明で用いられる乳化剤に、油中水型のエマルションを形成する目的で使用され、好ましくは非イオン系界面活性剤であり、たとえば、ソルビタン脂肪酸エ

ステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシフロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油及び高級アルコール等があげられる。これらは、単独あるいはこれらの H L B の異なるものを 2 種類以上あわせて安定性の高いエマルジョンを調整する。

添加量はインキ重量の 1 ～ 8 重量%、好ましくは 2 ～ 5. 5 重量%とすればよい。

【 0 0 3 5 】

油相に添加される樹脂は、ロジン；重合ロジン、水素化ロジン、ロジンエステル、ロジンポリエステル樹脂、水素化ロジンエステル等のロジン系樹脂；ロジン変性アルキド樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂；ロジン変性フェノール樹脂、等のロジン変性樹脂；マレイン酸樹脂；フェノール樹脂；石油樹脂；環化ゴムなどのゴム誘導体樹脂；テルペン樹脂；アルキド樹脂；重合ひまし油；等を 1 種または 2 種以上を混合して添加して良い。

【 0 0 3 6 】

樹脂はその重量平均分子量が低い場合及び添加量が少ない場合には定着性への効果が小さいこと、また重量平均分子量が高すぎたり、樹脂の添加量が多い場合にはインキの塑性粘度が高くなり、ドラム後端からインキが漏れるなどの印刷適性の問題が生じる。よって油相中に樹脂を添加する場合の樹脂の分子量は重量平均分子量で 8 0 0 0 ～ 1 6 万が好ましく、さらに印刷適性から 3 万～ 8 万のものが好ましい。

【 0 0 3 7 】

油相中に樹脂を添加する場合の樹脂使用量は、インキのコストおよび印刷適性から油相の 2 ～ 5 0 重量%、より好ましくは 5 ～ 2 0 重量%である。樹脂の例としては荒川化学社製の K G - 8 3 6、K G - 8 4 6、K G - 1 8 0 1、K G - 1 8 3 2、K G - 1 8 2 9、K G - 1 8 0 4、K G - 1 8 2 8、K G - 1 8 0 8 -

1、KG-1834、KG-1831、KG-1833、タマノル353、タマノル403、タマノル371、タマノル394、ハリマ化成社製のハリフェノール（561、564、582、173、T3120、T3040、P637、295などが挙げられる。

【0038】

アルキド樹脂は油脂と多塩基酸と多価アルコールから構成されるが、油脂としてはヤシ油、パーム油、オリーブ油、ひまし油、米糠油、綿実油等のヨウ素価80以下の不乾性油あるいは半乾性油およびこれらの脂肪酸が挙げられるが、大豆油、アマニ油、キリ油等の乾性油もアルキド樹脂のヨウ素価が80以下の範疇では一部使用しても良い。

【0039】

多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等の飽和多塩基酸、およびマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和多塩基酸があげられる。

【0040】

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、マンニット、ソルビット等があげられる。

【0041】

アルキド樹脂の油長は油脂中の脂肪酸がトリグリセライドで存在したときの樹脂中の重量%で示される。アルキド樹脂は分散安定性、および皮膜形成による版銅スクリーンの目詰まり等の問題から、油長60～90、ヨウ素価80以下であることが好ましい。アルキド樹脂の重量平均分子量は好ましくは3万未満、より好ましくは1万以下のものが好ましい。

【0042】

着色剤の着色剤分散剤としては油相、水相それぞれに溶解する界面活性能を有

する化合物がエマルションの形成を阻害しない物が使用でき、前記の乳化剤用非イオン性界面活性剤及び水溶性高分子も使用することができる。この他、着色剤分散剤としてはアルキルアミン系高分子化合物、アルミニウムキレート系化合物、スチレンー無水マレイン酸系共重合高分子化合物、ポリカルボン酸エステル型高分子化合物、脂肪族系多価カルボン酸、高分子ポリエステルのアミン塩類、エステル型アニオン界面活性剤、高分子量ポリカルボン酸の長鎖アミン塩類、長鎖ホリアミノアミドと高分子酸ポリエステルの塩、ポリアミド系化合物、磷酸エステル系界面活性剤、アルキルスルホカルボン酸塩類、ポリビニルピロリドン、ポリイソプロピルアクリルアミドなどのN-アルキル置換アクリルアミド系のポリマー及び共重合体、 α -オレフィンスルホン酸塩類、ジオクチルスルホコハク酸塩類、ポリエチレンイミン、アルキロールアミン塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、及びアルキド樹脂などの不溶性着色剤分散能を有する樹脂などもあげられる。この他にもインキの保存安定性を阻害しない範囲であればイオン性界面活性剤、両性界面活性剤なども挙げられる。

【 0 0 4 3 】

これらの分散剤は単独または2種類以上混合して添加すれば良く、高分子及び樹脂以外の着色剤分散剤の添加量は着色剤重量の40重量%以下、好ましくは2～35重量%とすれば良い。

【 0 0 4 4 】

アルキド樹脂は高分子量の樹脂を添加するときに不溶性着色剤の分散安定性に特に効果があるが、アルキド樹脂を単独または他の分散剤と併用して使用する場合は樹脂の添加量は不溶性着色剤1に対して0.05重量部以上であることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

ゲル化剤は、油相に含まれる樹脂をゲル化してインキの保存安定性、定着性、流動性を向上させる役割をもち、本発明のインキに添加されるゲル化剤としては油相中の樹脂と配位結合する化合物が好ましい。

このような化合物を例示すると、Li、Na、K、Al、Ca、Co、Fe、

Mn、Mg、Pb、Zn、Zr等の金属を含む有機酸塩、有機キレート化合物、金属石鹸オリゴマー等であり、具体的にはオクチル酸アルミニウム等のオクチル酸金属塩、ナフテン酸マンガン等のナフテン酸金属塩、ステアリン酸亜鉛等のステアリン酸塩、アルミニウムジイソプロポキシドモノエチルアセトアセテート等の有機キレート化合物等が挙げられる。

これらのゲル化剤は、1種または2種類以上を油相に添加すれば良く、その添加量は油相中の樹脂の15重量%以下、好ましくは5～10重量%である。

【0046】

本発明では、酸化防止剤を使用しなくとも安定であるが、より安定性を重視する場合は酸化防止剤を併用しても良い。

油相に添加される酸化防止剤は、ジブチルヒドロキシトルエン、没食子酸プロピル、ブチルヒドロキシアニソール、トコフェロール類、アスコルビン酸またはアスコルビン酸塩等が挙げられる。また、その添加量はインキ中の油の2重量%以下、好ましくは0.1～1.0重量%である。なお酸化防止剤は単独でも2種類以上を混合して使っても良い。

【0047】

また、インキ中には滲み防止、あるいは粘度調整のために体質顔料も添加できる。

インキ中に添加される体質顔料としては白土、シリカ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナホワイト、ケイソウ土、カオリン、マイカ、水酸化アルミニウム等の無機微粒子およびポリアクリル酸エステル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、等の有機微粒子またはこれらの共重合体からなる微粒子が挙げられる。

【0048】

これら体質顔料は油相、水相または両相に添加しても良い。添加量はインキに対して0.1～50重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。

水相に添加される電解質は、エマルションの保存安定性を高めるために添加さ

れるものである。従って、電解質により影響を受ける材料が水相に存在しない場合あるいは影響しない濃度で使用するのが望ましい。その添加量は水相の 0. 1 ～ 2 重量%、好ましくは 0. 5 ～ 1. 5 重量%である。

電解質はクエン酸イオン、酒石酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等の陰イオンあるいはアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンなどを含む電解質であることが好ましい。従って添加される電解質としては、硫酸マグネシウム以外に、硫酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、等が好ましい。これらの電解質は単独でも 2 種類以上混合して添加しても良い。

【 0 0 4 9 】

エマルションインキの水相には保湿や増粘及び不溶性着色剤、体質顔料の分散および固着のために水溶性高分子や O/W 型樹脂エマルションを添加しても良い。

【 0 0 5 0 】

水溶性高分子としては具体的には下記の天然または合成高分子が添加される。例えば、デンプン、マンナン、アルギン酸ソーダ、ガラクトン、トラガントガム、アラビアガム、プルラン、デキストラン、キサンタンガム、ニカワ、ゼラチン、コラーゲン、カゼイン等の天然高分子；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシメチルデンプン、カルボキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプン等の半合成高分子；アクリル酸樹脂およびポリアクリル酸ナトリウムなどの中和物、ポリビニルイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリ N-アクリロイルピロリジンやポリ N-イソプロピルアクリルアミドなどのポリ N-アルキル置換アクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルメチルエーテル、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、及び、これらをアルキル基で部分的に疎水した高分子、またアクリルアミド系ポリマー、およびアクリル系のポリマーに関しては置換基を部分的にアルキル基で疎水化した共重合タイプのポリマーでも良い。

またポリエチレンとポリプロピレンまたはポリブチレンのブロックコポリマーを用いることができる。

これらの水溶性高分子は単独でも 2 種類以上混合しても良く、インキに含まれる水の 2 5 重量%以下、好ましくは 0. 5 ~ 1 5 重量%が添加される。

【 0 0 5 1 】

O/W型樹脂エマルションとしては合成高分子でも天然高分子でもよい。合成高分子としては、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデン-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ウレタン等が挙げられる。また、天然高分子としては油相に添加できる高分子等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

これら高分子は油中水型エマルションインキの安定性を阻害しない範囲であれば 2 種類以上を併用してもよく、また分散方法も分散剤、保護コロイド、界面活性剤を添加していてもよく、またソープフリー乳化重合によって合成した物でも良い。

これらの O/W型樹脂エマルションの最低造膜温度は 4 0 ℃以下であることが望ましい。

【 0 0 5 3 】

水相に添加される防腐・防かび剤は、エマルション内で細菌やかびが繁殖するのを防ぐために添加され、エマルションを長期保存する場合は防腐・防かび剤を添加するのが望ましい。その添加量は、インキ中に含まれる水の 3 重量%以下、好ましくは 0. 1 ~ 1 2 重量%とするのが良い。

防腐・防かび剤としてはサリチル酸、フェノール類、p-オキシ安息香酸メチル、p-オキシ安息香酸エチル等の芳香族ヒドロキシ化合物およびその塩素化合物のほか、ソルビン酸やデヒドロ酢酸等が使用され、これらは単独でも 2 種類以上混合して使っても良い。

【 0 0 5 4 】

水の蒸発防止剤と凍結防止剤は兼用可能であり、これらの目的で添加される薬

品はエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブイタノール、イソブタノール等の低級飽和一価アルコール；グリセリンやソルビトール等の多価アルコール；等である。

これらの薬品は1種または2種以上を添加すれば良く、その添加量はインキ中の水重量の15重量%以下、好ましくは4～12重量%である。

【0055】

水相に添加されるpH調整剤は、トリエタノールアミン、酢酸ナトリウム、トリアミルアミン等であり、必要に応じて、これらのpH調整剤を添加して水相のpHを6～8に保つことができる。水相のpHが前記範囲からはずれると、増粘剤用水溶性高分子が添加されている場合にはその効果が損なわれる等の問題がある。

【0056】

上記のほか、本発明の孔版印刷用油中水型エマルションインキには、印刷時に印刷用紙と印刷ドラムとの分離を良くするため、或いは印刷用紙の巻き上がり防止のために油相にワックスを添加することができる。また、水相にはトリエタノールアミンや水酸化ナトリウム等を添加して、水溶性高分子添加による高粘度化を更に増進させることができる。さらに、水相に防錆剤や消泡剤を添加して印刷の際に印刷機がインキによって錆びたり、インキが泡立つことを防止することができる。これらの添加剤は、孔版印刷用インキに添加されている公知品を必要に応じて添加すれば良く、その添加量は従来品の場合と同程度でよい。

【0057】

本発明のエマルションインキは、従来のエマルションインキ製造時と同様にして油相及び水相液を調整し、この両方を公知の乳化機内で乳化させてインキとすればよい。すなわち、着色剤、乳化剤及び必要に応じて添加される樹脂等の添加物を良く分散させた油相を調整し、これに防腐・防かび剤や水溶性高分子等が必要に応じて添加されている水溶液を徐々に添加して乳化すれば良い。

【0058】

【実施例】

次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0059】

着色剤を含有する水相の調整は着色剤、不溶性着色剤の分散剤、水をビーズミルに通すことで不溶性着色剤の分散体を調整し、必要に応じて凍結防止剤、防腐防黴剤、水溶性樹脂を混合溶解することで水相とした。油相成分は植物油、乳化剤、必要に応じて鉱物油を混合攪拌し、均一にすることで油相とした。

孔版印刷用W/O型エマルションインキは油相に水相を攪拌しながら徐々に添加し、水相添加後高速攪拌行うことでインキを得ることができる。

着色剤として染料を使用する場合には、不溶性着色剤の代わりに染料を混合攪拌することで水相とした。

【0060】

着色剤を含有する油相は、不溶性着色剤、オイル、不溶性着色剤分散剤を3本ロールで練肉することで不溶性着色剤の分散体の調整を行い、この不溶性着色剤の分散体に乳化用界面活性剤、オイルと樹脂等のワニスを加え油相とした。染料を使用する場合は油成分に染料を溶解し、必要なその他の成分を添加したものを油相とした。

これらの着色剤入り油相を使用することで、両相に着色剤を含有するインキを得ることができる。

【0061】

これらのインキには必要に応じてインキの安定性を阻害しない範囲であれば電解質や体質顔料などの他の成分を加えても良い。

インキの粘度は攪拌条件によっても調節可能であり、システムにあった粘度であれば良く特に規定はないが、ずり速度 20 s^{-1} の時の粘度が $3 \sim 40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が望ましく、 $6 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより望ましい。

【0062】

(実施例1～5、比較例1)

下記表1に示される処方原料を用いて孔版印刷用W/O型エマルションインキを製造した。なお、表1に記す数値は重量部である。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
着色剤	カーボンブラック					2.0	
	フタロンアミンブルー					0.1	
着色剤分散剤	アルミニウムキレート					0.5	
体質顔料	酸化チタン					0.1	
樹脂	ポリフェノール 173 (Mw:6 万)				3.0	1.0	
鉱物油	カーゴイルアークティック オイルライト				3.0	9.5	10.0
	カーゴイルアークティック オイル 1046		10.0				
植物油	大豆油メチルエステル		10.0	10.0	12.07	10.0	
	大豆油イソブチルエステル	20.0		6.0			
	トール油ブチルエステル			10.0	8.0		
	大豆油						10.0
乳化剤	ソルビタンモノオレート	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
着色剤	カーボンブラック	6.0	6.0	6.0	6.0	4.0	6.0
体質顔料	タルク					0.1	
水溶性高分子	ポリビニルピロリドン (K-30)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
着色剤分散剤	スルホン酸型 界面活性剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5
水	イオン交換水	57.4	57.4	51.4	51.4	56.9	57.4
凍結防止剤	エチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
防腐剤	ナオキシン安息香酸ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

* 着色剤：カーボンブラック MA-7、# 40（三菱化学社製）

* アルミニウムキレート：プレナクト AL-M（味の素ファインテクノ社製）

* スルホン酸型界面活性剤：イオネット D-2（三洋化成工業社製）

【 0 0 6 4 】

<機上放置安定性>

機上放置安定性に関して、二つの評価を行った。

① 印刷機のドラムを 50℃のオーブンで 1 週間放置した後、再び印刷を行い、画像が全面に出ているかどうかを目視により評価し、画像復帰が早い（全面に出ている）ものを○、画像の復帰が著しく遅い（画像が出ない）ものを×とし、○△×の 3 段階で評価した。

② インキをシャーレにインキの開放放置安定性は、長時間放置の加速試験として、シャーレにインキをのせて開放状態で1週間60℃で保存し、放置前の粘度に比べて著しい粘度上昇がみられたものを×、粘度上昇がみられないものを○とし、○△×の3段階で評価した。

【0065】

<定着性>

インキの紙への固着性はインキをリコーサテリオA400で印刷した印刷サンプルを手で擦ったときの擦れ汚れを目視により、定着性に優れるものを◎、良好なものを○、不良なものを×として評価した。

【0066】

<画像均一性>

画像の均一性はインキをリコーサテリオA400で印刷したときの画像を目視と拡大鏡を用いて、ミクロな白抜けなしを◎、均一だが白ぬけありを○、不均一な白抜けが多くあるを×として評価した。

【0067】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
機上放置性①	○	○	○	○	○	×
機上放置性②	○	○	○	○	○	×
定着性	○	○	○	◎	◎	◎
画像均一性	○	○	○	○	◎	○

【0068】

【発明の効果】

請求項1から5記載の発明によれば、植物油を含有しても安定で印刷機ドラム上での開放放置安定性に優れ、また廃食油を再生処理しエステル化した植物油を含有したことで資源の再利用の点からも環境対策がなされ、また安全性に優れた孔版印刷用W/O型エマルションインキを提供することができる。

また請求項6記載の発明によれば、さらに定着性に優れる孔版印刷用W/O型エマルションインキを提供することができ、また請求項7記載の発明によれば、さらに画像均一性に優れる孔版印刷用W/O型エマルションインキを提供するこ

とができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 印刷機ドラム上での開放放置安定性にすぐれ、また裏移りを生じさせない孔版印刷用W／O型エマルジョンインキを提供する。

【解決手段】 油相 1 0 ～ 9 0 重量%および水相 9 0 ～ 1 0 重量%によって構成される孔版印刷用W／O型エマルジョンインキであって、前記水相は着色剤を含有し、かつ、前記油相はエステル化植物油を含有することを特徴とする。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 4 2 5 5 3
受付番号	5 0 3 0 0 8 3 8 1 7 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 9 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 5月20日

特願 2 0 0 3 - 1 4 2 5 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 1 9 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂 3 番地の 1

氏 名

東北リコー株式会社